

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/008461

International filing date: 27 April 2005 (27.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-193744  
Filing date: 30 June 2004 (30.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2005/008461

27. 4. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 6月30日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-193744

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

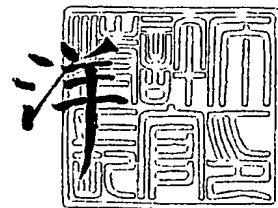
J P 2004-193744

出 願 人  
Applicant(s): 昭和電工株式会社

2005年 4月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2005-3029459

【書類名】 特許願  
【整理番号】 1043980  
【提出日】 平成16年 6月30日  
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿  
【国際特許分類】 H01L 33/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市八幡海岸通り 5-1 昭和電工株式会社内  
    【氏名】 坂東 章  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002004  
    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100099759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青木 篤  
    【電話番号】 03-5470-1900  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100077517  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石田 敬  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100087413  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 古賀 哲次  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100102990  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小林 良博  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100082898  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西山 雅也  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 209382  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0200971

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

n 型不純物原子高濃度層および n 型不純物原子低濃度層からなることを特徴とする n 型 I I I 族窒化物半導体積層構造体。

## 【請求項 2】

高濃度層および低濃度層が交互に周期的に存在することを特徴とする請求項 1 に記載の n 型 I I I 族窒化物半導体積層構造体。

## 【請求項 3】

高濃度層および低濃度層の厚さがそれぞれ 0.5 ~ 500 nmであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の n 型 I I I 族窒化物半導体積層構造体。

## 【請求項 4】

低濃度層の厚さが高濃度層の厚さと等しいか、または高濃度層の厚さよりも厚いことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の n 型 I I I 族窒化物半導体積層構造体。

## 【請求項 5】

高濃度層および低濃度層の繰り返し周期数が 10 ~ 1000であることを特徴とする請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載の n 型 I I I 族窒化物半導体積層構造体。

## 【請求項 6】

積層構造体全体の厚さが 0.1 ~ 10  $\mu$ mであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の n 型 I I I 族窒化物半導体積層構造体。

## 【請求項 7】

高濃度層の n 型不純物原子濃度が  $5 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の n 型 I I I 族窒化物半導体積層構造体。

## 【請求項 8】

低濃度層の n 型不純物原子濃度が高濃度層の n 型不純物原子濃度より低く、かつ  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の n 型 I I I 族窒化物半導体積層構造体。

## 【請求項 9】

低濃度層が n 型不純物原子を故意にドーピングされていないことを特徴とする請求項 8 に記載の n 型 I I I 族窒化物半導体積層構造体。

## 【請求項 10】

n 型不純物原子が、シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、硫黄 (S)、セレン (Se)、錫 (Sn) およびテルル (Te) からなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上の組み合わせであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の n 型 I I I 族窒化物半導体積層構造体。

## 【請求項 11】

基板上に I I I 族窒化物半導体からなる発光層を有する I I I 族窒化物半導体発光素子に於いて、基板と発光層との間に、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の n 型 I I I 族窒化物半導体積層構造体を有することを特徴とする I I I 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 12】

請求項 11 に記載の I I I 族窒化物半導体発光素子と蛍光物質とを用いてなるランプ。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】n型ⅢⅢⅢ族窒化物半導体積層構造体

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、n型ⅢⅢⅢ族窒化物半導体積層構造体およびそれを利用したⅢⅢⅢ族窒化物半導体発光素子に関する。

## 【背景技術】

【0002】

従来から、基板上に形成されたⅢⅢⅢ族窒化物半導体は、短波長の可視光を放射する発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LD)等のpn接合型構造のⅢⅢⅢ族窒化物半導体発光素子を構成するための機能材料として利用されている(例えば、特許文献1参照)。例えば、近紫外帯、青色帯、或いは緑色帯の発光を呈するLEDを構成するに際し、n形またはp形の窒化アルミニウム・ガリウム(組成式 $Al_xGa_yN$ :  $0 \leq X, Y \leq 1, X+Y=1$ )は、クラッド層を構成するために利用されている(例えば、特許文献2参照)。また、窒化ガリウム・インジウム(組成式 $Ga_yIn_zN$ :  $0 \leq Y, Z \leq 1, Y+Z=1$ )は、発光層を構成するために利用されている(例えば、特許文献3参照)。

【0003】

従来のⅢⅢⅢ族窒化物半導体発光素子において、発光層には、n型またはp型のⅢⅢⅢ族窒化物半導体層がクラッド層として接合されるのが一般的である。高い強度の発光を得るために、ヘテロ接合構造の発光部を構成するためである。例えば、ダブルヘテロ接合構造の発光部を構成するために、発光層は、 $Ga_yIn_zN$  ( $0 \leq Y, Z \leq 1, Y+Z=1$ )等からなり、クラッド層としてn型またはp型のⅢⅢⅢ族窒化物半導体層が接合されている(例えば非特許文献1参照)。

【0004】

例えば、基板と発光層との中間に配置されているn型ⅢⅢⅢ族窒化物半導体層は、従来から、もっぱら、珪素(Si)をドーピングしたⅢⅢⅢ族窒化物半導体から構成されている。珪素のドーピング量を調整することによって、制御された抵抗率を有する例えば、Siドープn型 $Al_xGa_yN$  ( $0 \leq X, Y \leq 1, X+Y=1$ )層が利用されている(例えば、特許文献4参照)。

【0005】

Siは比較的高濃度まで安定した結晶性と電気特性が得られるために、n型不純物としてよく用いられるが、多量にドーピングすると、亀裂が発生する問題があった。一方、珪素以外のn型不純物としては、ゲルマニウム(Ge)、硫黄(S)、錫(Sn)、セレン(Se)およびテルル(Te)が公知である(例えば特許文献5, 6参照)。しかし、Siの場合と比較すると、ドーピング効率は低く、低抵抗のn型ⅢⅢⅢ族窒化物半導体層を得るには不利とされている。例えば、低抵抗のn型ⅢⅢⅢ族窒化物半導体層を得るためにGeを高濃度にドーピングすると、n型ⅢⅢⅢ族窒化物半導体層の表面には、平坦性を損なう小孔(ピット)が発生する欠点があった。

【0006】

【特許文献1】特開2000-332364号公報

【特許文献2】特開2003-229645号公報

【特許文献3】特公昭55-3834号公報

【特許文献4】特許第3383242号公報

【特許文献5】特開平4-170397号公報

【特許文献6】特許第3504976号公報

【非特許文献1】赤崎勇著、「ⅢⅢⅢ-V族化合物半導体」、(株)培風館、1995年5月20日発行、第13章参照

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、亀裂やピットの発生が少ない平坦性に優れた低抵抗の n 型 III 族窒化物半導体層を提供し、それを用いて順方向電圧が低く、かつ発光効率が優れた III 族窒化物半導体発光素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は以下の発明を提供する。

(1) n 型不純物原子高濃度層および n 型不純物原子低濃度層からなることを特徴とする n 型 III 族窒化物半導体積層構造体。

【0009】

(2) 高濃度層および低濃度層が交互に周期的に存在することを特徴とする上記 1 項に記載の n 型 III 族窒化物半導体積層構造体。

【0010】

(3) 高濃度層および低濃度層の厚さがそれぞれ 0.5 ~ 500 nm であることを特徴とする上記 1 または 2 項に記載の n 型 III 族窒化物半導体積層構造体。

【0011】

(4) 低濃度層の厚さが高濃度層の厚さと等しいか、または高濃度層の厚さよりも厚いことを特徴とする上記 1 ~ 3 項のいずれか一項に記載の n 型 III 族窒化物半導体積層構造体。

【0012】

(5) 高濃度層および低濃度層の繰り返し周期数が 10 ~ 1000 であることを特徴とする上記 2 ~ 4 項のいずれか一項に記載の n 型 III 族窒化物半導体積層構造体。

【0013】

(6) 積層構造全体の厚さが 0.1 ~ 10  $\mu$ m であることを特徴とする上記 1 ~ 5 項のいずれか一項に記載の n 型 III 族窒化物半導体積層構造体。

【0014】

(7) 高濃度層の n 型不純物原子濃度が  $5 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であることを特徴とする上記 1 ~ 6 項のいずれか一項に記載の n 型 III 族窒化物半導体積層構造体。

【0015】

(8) 低濃度層の n 型不純物原子濃度が高濃度層の n 型不純物原子濃度より低く、かつ  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下であることを特徴とする上記 1 ~ 7 項のいずれか一項に記載の n 型 III 族窒化物半導体積層構造体。

【0016】

(9) 低濃度層が n 型不純物原子を故意にドーピングされていないことを特徴とする上記 8 項に記載の n 型 III 族窒化物半導体積層構造体。

【0017】

(10) n 型不純物原子が、シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、硫黄 (S)、セレン (Se)、錫 (Sn) およびテルル (Te) からなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上の組み合わせであることを特徴とする上記 1 ~ 9 項のいずれか 1 項に記載の n 型 III 族窒化物半導体積層構造体。

【0018】

(11) 基板上に III 族窒化物半導体からなる発光層を有する III 族窒化物半導体発光素子に於いて、基板と発光層との間に、上記 1 ~ 10 項のいずれか一項に記載の n 型 III 族窒化物半導体積層構造体を有することを特徴とする III 族窒化物半導体発光素子。

(12) 11 項に記載の III 族窒化物半導体発光素子と蛍光物質とを用いてなるランプ。

【発明の効果】

【0019】

本発明の n 型 III 族窒化物半導体積層構造体は、低抵抗の n 型不純物原子高濃度層に発生する亀裂やピットを n 型不純物原子低濃度層が埋めるため、n 型 III 族窒化物半

導体層全体として低抵抗であり、かつ平坦性に優れる。従って、このような n 型 III 族窒化物半導体積層構造体を用いた発光素子は順方向電圧が低く、かつ優れた発光効率を有する。これは、n 型不純物元素の種類によらず効果があり、従来、低抵抗を得るのが難しかった n 型不純物でも、低抵抗で平坦性に優れた n 型 III 族窒化物半導体層とすることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本願発明において III 族窒化物半導体層が積層される基板としては、融点が比較的高く、耐熱性のあるサファイア ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶) や酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 或いは酸化ガリウム・リチウム (組成式  $\text{LiGaO}_2$ ) 等の酸化物単結晶材料、珪素単結晶 (シリコン) や立方晶或いは六方晶結晶型の炭化珪素 ( $\text{SiC}$ ) 等の IV 族半導体単結晶からなる基板等が挙げられる。基板材料として、リン化ガリウム ( $\text{GaP}$ ) 等の III-V 族化合物半導体単結晶材料も利用できる。発光層からの発光を透過できる、光学的に透明な単結晶材料は基板として有効に利用できる。好ましくはサファイアである。

【0021】

本発明の n 型 III 族窒化物半導体層は、組成式  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}_{1-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$  で且つ、 $x+y+z=1$ 。記号 M は窒素とは別の第 V 族元素を表し、 $0 \leq a < 1$  である。) の III 族窒化物半導体から構成する。基板と、その上に形成する III 族窒化物半導体層との間に格子ミスマッチがある場合は、そのミスマッチを緩和して、結晶性に優れる III 族窒化物半導体層をもたらし低温緩衝層或いは高温緩衝層を介在させて積層するのが得策である。緩衝層は、例えば、窒化アルミニウム・ガリウム (組成式  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ :  $0 \leq x, y \leq 1, x+y=1$ ) 等から構成できる。

【0022】

上記組成の III 族窒化物半導体層は、有機金属化学的気相堆積法 (MOCVD、MOVPE または OMVPE などと略称される)、分子線エピタキシャル法 (MBE)、ハロゲン気相成長法、ハイドライド (水素化物) 気相成長法等の気相成長手段に依り形成できる。これらの中でも MOCVD 法が好ましい。

【0023】

MOCVD 法では、キャリアガスとして水素 ( $\text{H}_2$ ) または窒素 ( $\text{N}_2$ )、III 族原料である Ga 源としてトリメチルガリウム (TMG) またはトリエチルガリウム (TEG)、Al 源としてトリメチルアルミニウム (TMA) またはトリエチルアルミニウム (TEA)、In 源としてトリメチルインジウム (TMI) またはトリエチルインジウム (TEI)、窒素源としてアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) またはヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) などが用いられる。

【0024】

n 型不純物として、シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、錫 (Sn)、硫黄 (S)、Se (セレン) および Te (テルル) 等を利用できる。原料としては、それぞれの元素の水素化物、例えば、モノシラン ( $\text{SiH}_4$ )、ジシラン ( $\text{SiH}_6$ )、ゲルマン ( $\text{GeH}_4$ )、硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ )、セレン化水素 ( $\text{H}_2\text{Se}$ )、テルル化水素 ( $\text{H}_2\text{Te}$ ) 等およびそれぞれの元素の有機化合物、例えば、テトラメチルシリコン ( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ )、テトラエチルシリコン ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ )、テトラメチルゲルマニウム ( $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ ) やテトラエチルゲルマニウム ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$ )、ジエチルセレン ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ )、ジイソプロピルセレン ( $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Se}$ )、ジエチルサルファイド ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ )、ジイソプロピルサルファイド ( $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ )、テトラメチルティン ( $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ )、テトラエチルティン ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ )、ジメチルテルル ( $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ )、ジエチルテルル ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$ ) 等を利用できる。また、MBE 法では、元素状 (金属) もドーピング源として利用できる。

【0025】

MOCVD 法では、上記原料を用いて基板上に、目的に応じた III 族窒化物半導体層を  $900^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$  の温度範囲で成長させることが好ましい。

## 【0026】

n型不純物原子高濃度層および低濃度層は、III族窒化物半導体層の気相成長時にn型不純物のドーピング源の気相成長反応系への供給量を変化させて形成する。例えば、気相成長反応系へ多量のn型不純物ドーピング源を瞬時に供給して、n型不純物原子を高い濃度で含む層を形成した後、n型不純物のドーピング源を気相成長反応系へ供給せずに、アンドープの層すなわちn型不純物原子濃度がゼロの層を形成する。また、n型不純物原子を高濃度に含む層を成長させた後、一旦成長を中断し、V/III族原料比率等の成長条件をn型不純物原子が低濃度の層に適した条件に調整して、n型不純物原子濃度を低濃度とする層を成長させてもよい。

## 【0027】

このn型不純物ドーピング源の気相成長反応系への供給量を経時的に増減させれば、n型不純物原子濃度の異なる薄層を交互に周期的に形成できる。本発明におけるn型不純物原子高濃度層およびn型不純物原子低濃度層からなるn型III族窒化物半導体層は、このようにn型不純物原子濃度の高い薄層とn型不純物原子濃度の低い薄層が交互に周期的に多数積層されていることが好ましい。

## 【0028】

この場合、n型不純物原子を高濃度に含む薄層の膜厚は、0.5nm以上500nm以下が適する。好ましくは、2nm以上200nm以下、さらに好ましくは、3nm以上50nm以下である。膜厚が0.5nm以下になると、n型半導体層全体でのn型不純物ドーピング量が十分でなく高抵抗化してしまう。逆に、500nm以上では低濃度層で亀裂やピットが埋まりきらず、平坦性が悪くなる。また、亀裂やピットを埋めるために低濃度層を十分厚くすると、やはりn型半導体層全体として高抵抗化してしまう。

## 【0029】

また、n型不純物原子を低濃度に含む薄層の膜厚は、n型不純物原子を高濃度に含む薄層と同様に、0.5nm以上500nm以下が好ましく、2nm以上200nm以下がさらに好ましく、3nm以上50nm以下が特に好ましい。膜厚が0.5nm以下になると高濃度層で形成される亀裂やピットを十分埋められず平坦性が損なわれる。また、500nm以上では、n型半導体層全体として高抵抗化してしまい、順方向電圧(V<sub>f</sub>)或いは閾値電圧(V<sub>th</sub>)の低いIII族窒化物半導体発光素子を得るに不利である。

## 【0030】

本発明では、互に接触している高濃度層と低濃度層の一組を一周期という。各周期の高濃度層の膜厚と低濃度層の膜厚の合計、すなわち、1周期の膜厚は、1nm以上1000nm以下が適する。好ましくは、4nm以上400nm以下、さらに好ましくは、6nm以上100nm以下である。1000nm以上では、亀裂やピットの形成を抑制できないか、もしくは、n型半導体層全体として高抵抗化してしまう。また、膜厚の合計を1nm以下にするためにはN型不純物原料の供給量を頻繁に変更せねばならず、作業効率が低下する。

## 【0031】

1周期中において高濃度層が低濃度層より厚い場合、亀裂やピット形成の抑制が十分でなく、平坦性が十分に得られない。一方、1周期中において低濃度層が高濃度層と同等かそれ以上厚い場合は、平坦性は良好になる。従って、低濃度層の厚さは高濃度層の厚さ以上とすることが好ましい。

## 【0032】

n型III族窒化物半導体積層構造体全体の層厚は、0.1μm以上10μm以下が好ましく、0.3μm以上5μm以下がさらに好ましく、0.5μm以上3μm以下が特に好ましい。層厚が0.1μm以下になると発光素子の順方向電圧が高くなる。また、10μm以上にしても得られる効果に大差なく、コストが上昇するのみである。

## 【0033】

上記の1周期の厚さおよびn型半導体積層構造体全体の厚さから、積層させる周期数は1以上で10000以下が好ましく、10以上で1000以下がさらに好ましく、20以



上で200以下が特に好ましい。例えば、厚さ10nmの高濃度層および厚さ10nmの低濃度層の繰り返しを一周期として、100周期に亘り積層させて、合計で厚さを2 $\mu$ mとするn型半導体積層構造体を形成する。

#### 【0034】

高濃度層のn型不純物原子の濃度は、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下とするのが好ましく、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下がさらに好ましく、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度では、n型半導体層全体の抵抗が高くなり、順方向電圧の低いLEDが得られ難い。一方、n型不純物原子の濃度が $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上では、キャリア濃度が概ね $(3 \sim 4) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となる。この原子濃度を超えてn型不純物をドーピングすると、表面の亀裂やピットの密度が急激に増加するため好ましくはない。高濃度層のn型不純物原子濃度は、n型半導体積層構造体全体に亘って必ずしも一定でなくても良く、各周期毎に濃度が連続的もしくは不連続的に変化していても良い。また、一つ一つの薄層内部でn型不純物原子濃度が変化していてもよい。さらには、n型不純物元素は1種でなくてもよく、2種類以上の元素を組み合わせてもよい。

#### 【0035】

低濃度層のn型不純物原子の濃度は、高濃度層のn型不純物原子の濃度より低濃度であり、かつ、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下とするのが好ましい。n型不純物原子の濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上とすると、表面の亀裂やピットの密度が急激に増加するため好ましくない。さらに好ましくは $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、特に好ましくは $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。下限に関しては低ければ低い程よく、むしろ故意にドーピングしない方が好ましい。n型不純物原子濃度をより小とするため、低濃度層をアンドープのIII族窒化物半導体薄層から構成すると、高濃度層の表面に発生する亀裂やピットを埋め尽くす効果がさらに高まり、表面の平坦なn型半導体層を得るのに好ましい。なお、低濃度層のn型不純物原子濃度が低く、キャリア濃度が低ければ低い程、低濃度層の厚さを薄くすることが望ましい。

#### 【0036】

また、低濃度層においても高濃度層と同様、低濃度層のn型不純物原子濃度は、n型半導体層全体に亘って必ずしも一定でなくてもよく、各周期毎に濃度が連続的もしくは不連続的に変化していてもよい。また、一つ一つの薄層内部でn型不純物原子濃度が変化していてもよい。さらには、n型不純物元素は1種でなくてもよく、2種類以上の元素を組み合わせても良い。

#### 【0037】

n型不純物原子の濃度および元素種は、例えば、2次イオン質量分析法(SIMS)で測定できる。これは、試料の表面に1次イオンを照射することにより、イオン化して飛び出した元素を質量分析する手法であり、特定の元素の深さ方向の濃度分布を観察かつ定量できる。III族窒化物半導体層中に存在するn型不純物元素についてもこの手法が有効である。その際に各層の厚さも算出できる。

#### 【0038】

本発明のn型III族窒化物半導体積層構造体を利用して、III族窒化物半導体発光素子を作製する場合、当該積層構造体は基板と発光層の間の何処にでも配置できる。例えば、基板の表面に直接、接合させて設けられるし、基板の表面に設けた緩衝層上に接合させて設けることもできる。また、アンドープのGaN等からなる下地層の上に接合させて設けることもできる。その際、高濃度層が基板側になるように配置し、高濃度層を積層し、次いで低濃度層を積層するようにする。

#### 【0039】

基板或いは緩衝層等に近接する本発明のn型半導体積層構造体の上方にIII族窒化物半導体層を設ければ、結晶性に優れるIII族窒化物半導体層が得られる。本発明のn型半導体積層構造体を設けることに依り、基板との格子ミスマッチに基づくミスフィット転位等の層の上方への伝搬が抑止されるからである。

#### 【0040】

本発明の n 型半導体積層構造体を設けると、下方から貫通して来る転位の上層への伝搬を抑制できるので、その上方に形成された発光層は結晶性に優れ、従って高い発光強度の III 族窒化物半導体発光素子を得ることができる。

#### 【0041】

III 族窒化物半導体からなる発光層としては、 $Al_xGa_yIn_zN_{1-a}M_a$  ( $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ 、 $0 \leq Z \leq 1$ で且つ、 $X+Y+Z=1$ 。記号 M は窒素とは別の第 V 族元素を表し、 $0 \leq a < 1$  である。) で表わされる各種組成の単一量子井戸構造および多重量子井戸構造等の発光層が知られており、それらの発光層を何ら制限なく用いることができる。また、ダブルヘテロ構造の発光部を構成するための p 型 III 族窒化物半導体も Mg や Zn 等の p 型ドーパントをドーパした前記組成式で表わされる各種組成のものが知られており、それらのものを何ら制限なく用いることができる。

#### 【0042】

目的とする半導体層を積層したのち、所定の位置に正極および負極を形成する。化合物半導体発光素子用の正極および負極として、各種の構成および構造が知られており、これらの正極および負極を本発明においても何ら制限なく用いることができる。また、それらの製造方法も、真空蒸着法およびスパッタリング法等公知の方法を何ら制限なく用いることができる。

#### 【0043】

本発明の III 族窒化物半導体発光素子から、例えば当業界周知の手段により透明カバーを設けてランプを作製できる。また、本願発明の III 族窒化物半導体発光素子と蛍光体を有するカバーを組み合わせて白色のランプを作製することもできる。

#### 【実施例】

#### 【0044】

以下に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

#### 【0045】

##### (実施例 1)

図 1 は、本実施例で作製した Ge ドープ n 型 III 族窒化物半導体層を含む積層構造体の積層構造を模式的に示した図である。

#### 【0046】

サファイア基板上に III 族窒化物半導体を積層した構造体は、一般的な減圧 MOCVD 手段を利用して以下の手順で形成した。まず、(0001) - サファイア基板 1 を、高周波 (RF) 誘導加熱式ヒータで成膜温度に加熱される半導体用高純度グラファイト製のサセプタ上に載置した。載置後、ステンレス鋼製の気相成長反応炉内に窒素ガスを流通し、炉内をバージした。

#### 【0047】

気相成長反応炉内に、窒素ガスを 8 分間に亘って流通させた後、誘導加熱式ヒータを作動させ、基板 1 の温度を、10 分間で室温から 600℃ に昇温した。基板 1 の温度を 600℃ に保ったまま、水素ガスと窒素ガスを流通させて、気相成長反応炉内の圧力を  $1.5 \times 10^4$  パスカ (Pa) とした。この温度及び圧力下で 2 分間、放置して、基板 1 の表面をサーマルクリーニングした。サーマルクリーニングの終了後、気相成長反応炉内への窒素ガスの供給を停止した。水素ガスの供給は継続させた。

#### 【0048】

その後、水素雰囲気中で、基板 1 の温度を 1120℃ に昇温させた。1120℃ で温度が安定したのを確認した後、トリメチルアルミニウム (TMA) の蒸気を随伴する水素ガスを 8 分 30 秒間、気相成長反応炉内へ供給した。これにより、気相成長反応炉の内壁に以前より付着していた窒素を含む堆積沈着物の分解により生じる窒素原子と反応させて、サファイア基板 1 上に、厚さ数 nm の窒化アルミニウム (AlN) 薄膜からなる高温緩衝層 2 を付着させた。TMA の蒸気を随伴する水素ガスの気相成長反応炉内への供給を停止し AlN の成長を終了させた後、4 分間待機し、気相成長炉内に残った TMA を完全に排

出した。

【0049】

続いて、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) ガスを気相成長反応炉内に供給し、4分が経過した後、アンモニアガスの流通を続けながら、サセプタの温度を  $1040^\circ\text{C}$  に降温した。サセプタの温度が  $1040^\circ\text{C}$  になったのを確認した後、暫時、温度が安定するのを待ち、トリメチルガリウム (TMG) の気相成長反応炉内への供給を開始し、アンドープの GaN からなる下地層 3 を 1 時間に亘って成長させた。下地層 3 の層厚は  $2\mu\text{m}$  とした。

【0050】

次に、基板温度を  $1120^\circ\text{C}$  に上昇し、温度が安定させたところで、テトラメチルゲルマニウム ( $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ ) を 18 秒間流通、その後 18 秒間流通を停止した。このサイクルを 100 回繰り返し、厚さ  $2.0\mu\text{m}$  の Ge 濃度が周期的に変化する本発明の Ge 原子高濃度層と Ge 原子低濃度層からなる Ge ドープ n 型 GaN 層 4 を形成した。

【0051】

Ge ドープ n 型 GaN 層 4 の成長を終了した後、誘導加熱式ヒータへの通電を停止して、基板 1 の温度を、室温迄、約 20 分間で降温した。降温中は、気相成長反応炉内の雰囲気気を窒素のみから構成した。基板 1 の温度が室温まで降温したのを確認して、積層構造体を気相成長反応炉より外部へ取り出した。

【0052】

得られた積層構造体の Ge ドープ n 型 GaN 層 4 のホール測定によるキャリア濃度は、 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であった。n 型 GaN 層 4 の表面は、ピット密度が  $200 \text{ 個}/\text{cm}^2$  以下の非常に平坦な面であった。SIMS 分析の結果、高濃度層は Ge 原子濃度が  $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であり、厚さが  $10 \text{ nm}$  であった。また、低濃度層は Ge 原子濃度が  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であり、厚さが  $10 \text{ nm}$  であった。

【0053】

なお、SIMS の測定条件は、一次イオン種として  $\text{Cs}^+$  を用いて、加速電圧を  $14.5 \text{ keV}$ 、イオン電流を  $40 \text{ nA}$  とした。また、ラスト領域は  $100 \mu\text{m}^2$  であり、分析領域を  $30 \mu\text{m}^2$  とした。

【0054】

(比較例 1)

Ge ドープ n 型 GaN 層 4 の形成を、 $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$  を常に同一流量で流通させながら厚さ  $2.0\mu\text{m}$  の層としたこと以外は、実施例 1 と同様にして積層構造体を作製した。なお、 $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$  の流量は、Ge ドープ n 型 GaN 層 4 のホール測定によるキャリア濃度が実施例 1 と同じ  $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  になるように調製した。

【0055】

得られた積層構造体の Ge ドープ n 型 GaN 層 4 の表面はピット密度が  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  と極めて高く、平坦な表面が得られなかった。

【0056】

(実施例 2)

実施例 1 で作製した積層構造体の上にさらに III 族窒化物半導体層を積層させ、III 族窒化物半導体発光素子を作製した。図 2 は、本実施例で作製した III 族窒化物半導体発光素子の断面構造を模式的に示した図である。

【0057】

Ge ドープ n 型 GaN 層 4 の形成までは実施例 1 と同じである。Ge ドープ n 型 GaN 層 4 を積層した後、 $1060^\circ\text{C}$  で、アンドープ n 型  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$  クラッド層 5 を積積した。このクラッド層 5 は、トリエチルガリウム (TEG) をガリウム源とし、トリメチルインジウム (TMI) をインジウム源として成長させ、層厚は  $12.5 \text{ nm}$  とした。

【0058】

次に、基板 1 の温度を  $730^\circ\text{C}$  として、GaN からなる障壁層 6a と、 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  よりなる井戸層 6b とを含む 5 周期構造の多重量子井戸構造発光層 6 をアンドープ n 型  $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$  クラッド層 5 上に設けた。多重量子井戸構造の発光層 6 にあっては

、先ず、Ga<sub>0.97</sub>N<sub>0.03</sub>障壁層6aをアンドープn型I<sub>0.03</sub>Ga<sub>0.97</sub>Nクラッド層5に接合させて設けた。

#### 【0059】

GaN障壁層6aは、トリエチルガリウム(TEG)をガリウム源として成長させた。層厚は8nmとし、アンドープとした。I<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N井戸層6bは、トリエチルガリウム(TEG)をガリウム源とし、トリメチルインジウム(TMI)をインジウム源として成長させた。層厚は、2.5nmとし、アンドープとした。

#### 【0060】

多重量子井戸構造からなる発光層6上には、マグネシウム(Mg)をドーピングしたp型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層7を形成した。層厚は10nmとした。p型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層7上には、更に、Mgをドーピングしたp型GaNコンタクト層8を形成した。Mgのドーピング源には、ビス-シクロペンタジエニルMgを用いた。Mgは、p型GaNコンタクト層8の正孔濃度が $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となる様に添加した。p型GaNコンタクト層8の層厚は100nmとした。

#### 【0061】

p型GaNコンタクト層8の成長を終了した後、誘導加熱式ヒータへの通電を停止して、基板1の温度を、室温迄、約20分間で降温した。降温中は、気相成長反応炉内の雰囲気気を窒素のみから構成した。基板1の温度が室温まで降温したのを確認して、積層構造体を気相成長反応炉より外部へ取り出した。この時点で、上記のp型GaNコンタクト層8は、p型キャリア(Mg)を電気的に活性化するためのアニール処理を行わなくても、既に、p型の伝導性を示した。

#### 【0062】

次いで、公知のフォトリソグラフィ技術及び一般的なドライエッチング技術を利用して、n型オーミック電極9を形成する予定の領域に限り、Geドーブn型GaN層4のGe原子高濃度層を露出させた。露出させたGe原子高濃度層の表面に、チタンおよび金を積層した(半導体側がチタン)n型オーミック電極9を形成した。残置した積層構造体の表面をなすp型GaNコンタクト層8の表面の全域には、一般的な真空蒸着手段、及び公知のフォトリソグラフィ手段等を利用して、半導体側から順に、ニッケルおよび金を積層させたp型オーミック電極10を形成した。

#### 【0063】

然る後、350 $\mu\text{m}$ 角の正方形のLEDチップに切断し、リードフレーム上に載置し、金導線をリードフレームに結線して、リードフレームよりLEDチップへ素子駆動電流を流せる様にした。

#### 【0064】

リードフレームを介してn型およびp型オーミック電極9、10間に順方向に素子駆動電流を流した。順方向電流を20mAとした際の順方向電圧は3.5Vであった。また、20mAの順方向電流を流した際の射出される青色帯発光の中心波長は460nmであった。また、一般的な積分球を使用して測定される発光の強度は、5mWに達し、高い強度の発光をもたらすIII族窒化物半導体発光素子が得られた。

#### 【0065】

##### (比較例2)

比較例1で作製される積層構造体を用いる以外は、実施例2と同様にしてIII族窒化物半導体発光素子を作製した。実施例2と同様に順方向電圧および発光強度を測定したところ、順方向電圧は実施例2と同じ3.5Vであったが、発光強度は0.4mWと低い強度の発光しか得られなかった。

#### 【0066】

##### (実施例3)

本実施例では、n型GaN層4の形成を、テトラメチルゲルマニウム((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ge)の代わりにジエチルサルファイド((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)を用いる以外は、実施例1と同様にして積層構造体を作製し、Sドーブn型III族窒化物半導体層を含む積層構造体を作

製した。

【0067】

得られた積層構造体のSドーブn型GaN層4のホール測定によるキャリア濃度は、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。n型GaN層4の表面は、ピット密度が200個/ $\text{cm}^2$ 以下の非常に平坦な面であった。SIMS分析の結果、高濃度層はS原子濃度が $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、厚さが10nmであった。また、低濃度層はS原子濃度が $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、厚さが10nmであった。

【0068】

(比較例3)

Sドーブn型GaN層4の形成を、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ を常に同一流量で流通させながら厚さ2.0 $\mu\text{m}$ の層としたこと以外は、実施例3と同様にして積層構造体を作製した。なお、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ の流量は、Sドーブn型GaN層14のホール測定によるキャリア濃度が実施例3と同じ $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ になるように調製した。

得られた積層構造体のSドーブn型GaN層14の表面はピット密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ と極めて高く、平坦な表面が得られなかった。

【0069】

(実施例4)

実施例3で作製される積層構造体を用いる以外は、実施例2と同様にしてIII族窒化物半導体発光素子を作製した。実施例2と同様に順方向電圧および発光強度を測定したところ、3.5Vおよび4.8mWであった。また、青色帯発光の中心波長は465nmであった。

【0070】

(比較例4)

比較例3で作製される積層構造体を用いる以外は、実施例2と同様にしてIII族窒化物半導体発光素子を作製した。実施例2と同様に順方向電圧および発光強度を測定したところ、順方向電圧は実施例4と同じ3.5Vであったが、発光強度は0.3mWと低い強度の発光しか得られなかった。

【0071】

(実施例5)

本実施例では、n型GaN層4の形成を、テトラメチルゲルマニウム( $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ )の代わりにテトラメチルティン( $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ )を用いる以外は、実施例1と同様にして積層構造体を作製し、Snドーブn型III族窒化物半導体層を含む積層構造体を作製した。

【0072】

得られた積層構造体のSnドーブn型GaN層4のホール測定によるキャリア濃度は、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。n型GaN層4の表面は、ピット密度が200個/ $\text{cm}^2$ 以下の非常に平坦な面であった。SIMS分析の結果、高濃度層はSn原子濃度が $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、厚さが10nmであった。また、低濃度層はSn原子濃度が $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、厚さが10nmであった。

【0073】

(比較例5)

Snドーブn型GaN層4の形成を、 $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ を常に同一流量で流通させながら厚さ2.0 $\mu\text{m}$ の層としたこと以外は、実施例5と同様にして積層構造体を作製した。なお、 $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ の流量は、Snドーブn型GaN層4のホール測定によるキャリア濃度が実施例5と同じ $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ になるように調製した。

得られた積層構造体のSnドーブn型GaN層24の表面はピット密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ と極めて高く、平坦な表面が得られなかった。

【0074】

(実施例6)

実施例5で作製される積層構造体を用いる以外は、実施例2と同様にしてIII族窒化

物半導体発光素子を作製した。実施例 2 と同様に順方向電圧および発光強度を測定したところ、3.5 V および 4.8 mW であった。また、青色帯発光の中心波長は 460 nm であった。

#### 【0075】

(比較例 6)

比較例 5 で作製される積層構造体を用いる以外は、実施例 2 と同様にして III 族窒化物半導体発光素子を作製した。実施例 2 と同様に順方向電圧および発光強度を測定したところ、順方向電圧は実施例 6 と同じ 3.5 V であったが、発光強度は 0.2 mW と低い強度の発光しか得られなかった。

#### 【0076】

(実施例 7)

本実施例では、n 型 GaN 層 4 の形成を、テトラメチルゲルマニウム ( $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ ) の代わりにモノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) を用いる以外は、実施例 1 と同様にして積層構造体を作製し、Si ドープ n 型 III 族窒化物半導体層を含む積層構造体を作製した。

#### 【0077】

得られた積層構造体の Si ドープ n 型 GaN 層 4 のホール測定によるキャリア濃度は、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であった。n 型 GaN 層 4 の表面は、ピット密度が 200 個/ $\text{cm}^2$  以下の非常に平坦な面であった。SIMS 分析の結果、高濃度層は Si 原子濃度が  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であり、厚さが 10 nm であった。また、低濃度層は Si 原子濃度が  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であり、厚さが 10 nm であった。

#### 【0078】

(比較例 7)

Si ドープ n 型 GaN 層 4 の形成を、 $\text{SiH}_4$  を常に同一流量で流通させながら厚さ 2.0  $\mu\text{m}$  の層としたこと以外は、実施例 7 と同様にして積層構造体を作製した。なお、 $\text{SiH}_4$  の流量は、Si ドープ n 型 GaN 層 4 のホール測定によるキャリア濃度が実施例 7 と同じ  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  になるように調製した。

得られた積層構造体の Si ドープ n 型 GaN 層 4 の表面はピット密度が  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  と極めて高く、平坦な表面が得られなかった。

#### 【0079】

(実施例 8)

実施例 7 で作製される積層構造体を用いる以外は、実施例 2 と同様にして III 族窒化物半導体発光素子を作製した。実施例 2 と同様に順方向電圧および発光強度を測定したところ、3.5 V および 4.8 mW であった。また、青色帯発光の中心波長は 455 nm であった。

#### 【0080】

(比較例 8)

比較例 7 で作製される積層構造体を用いる以外は、実施例 2 と同様にして III 族窒化物半導体発光素子を作製した。実施例 2 と同様に順方向電圧および発光強度を測定したところ、順方向電圧は実施例 8 と同じ 3.5 V であったが、発光強度は 0.2 mW と低い強度の発光しか得られなかった。

【産業上の利用可能性】

#### 【0081】

本発明によって得られる n 型 III 族窒化物半導体積層構造体は表面平坦性に優れ、かつ低抵抗であるため、III 族窒化物半導体発光素子用として有用である。

【図面の簡単な説明】

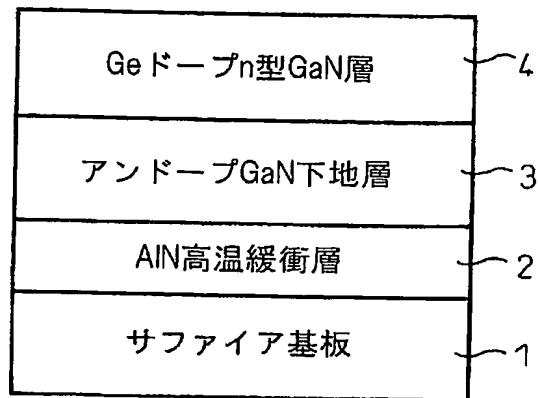
#### 【0082】

【図 1】 実施例 1 で作製した積層構造体の積層構造を模式的に示した図である。

【図 2】 実施例 3 で作製した III 族窒化物半導体発光素子の断面構造を模式的に示した図である。

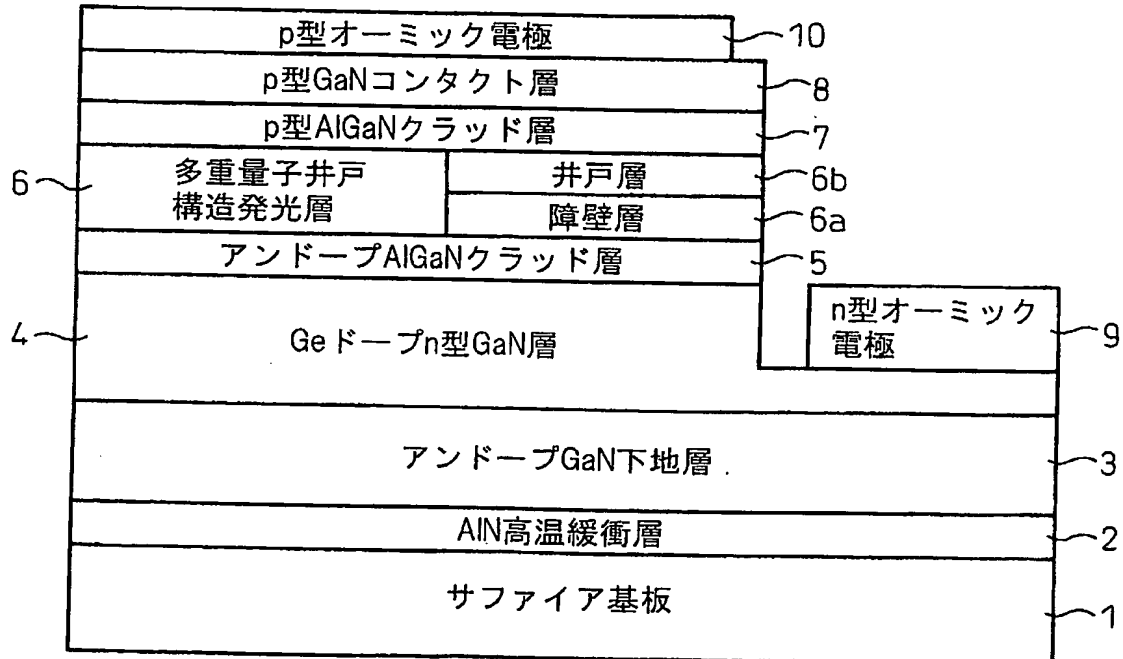
【書類名】図面  
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 亀裂やピットの発生が少ない平坦性に優れた低抵抗の n 型 III 族窒化物半導体層を提供し、それを用いて順方向電圧が低く、かつ発光効率が優れた III 族窒化物半導体発光素子を提供すること。

【解決手段】 n 型不純物原子高濃度層と n 型不純物原子低濃度層とを相互に積層したことを特徴とする n 型 III 族窒化物半導体積層構造体、および基板と III 族窒化物半導体からなる発光層との間に前記 n 型 III 族窒化物半導体積層構造体を有することを特徴とする III 族窒化物半導体発光素子。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 1 9 3 7 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 0 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社